

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-261947**(43)Date of publication of application : **26.09.2001**

(51)Int.Cl.

C08L 67/00**C08J 3/20****C08K 3/34****C08K 7/00****C08K 9/04**(21)Application number : **2000-071329**(71)Applicant : **TORAY IND INC**(22)Date of filing : **14.03.2000**(72)Inventor : **HIDAKA SHINSUKE****KATO KIMIYA****YAMANAKA TORU****(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester resin composition excellent in durability and dimensional stability at high temperatures and in high humidity by melting and kneading a polyester resin with a layered silicate.

SOLUTION: This polyester resin composition is obtained by melting and kneading (A) the polyester resin and (B) the layered silicate regulated so that the layered silicate (B) may homogeneously dispersed in the polyester resin composition so as to form the level of 5-20 layers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-261947
(P2001-261947A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコト* (参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C F D	C 0 8 J 3/20	C F D B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
7/00		7/00	
9/04		9/04	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-71329(P2000-71329)

(22) 出願日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 日高 慎介

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 加藤 公哉

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 山中 亨

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリエステル樹脂と層状珪酸塩を熔融混練してなり、高温高湿時の耐久性、寸法安定性に優れたポリエステル樹脂組成物を得る。

【解決手段】 (A) ポリエステル樹脂と (B) 層状珪酸塩を熔融混練してなり、(B) 層状珪酸塩が該ポリエステル樹脂組成物中に5~20層のレベルで均一に分散しているポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリエステル樹脂と(B) 層状珪酸塩を熔融混練してなるポリエステル樹脂組成物であって、(B) 層状珪酸塩が該ポリエステル樹脂組成物中に5〜20層の層構造を保持しながら均一に分散していることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】(A) ポリエステル樹脂の一部が(B) 層状珪酸塩の層間に進入していることを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】熔融混練に供する(B) 層状珪酸塩が、その層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換されたものであり、X線回折により観測される層間距離が15〜35オングストロームであることを特徴とする請求項1あるいは2記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】有機オニウムイオンがその構造式中にベンゼン環を一つまたは二つ以上含むものであることを特徴とする請求項3記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】有機オニウムイオンが式量の異なる混合物から構成されることを特徴とする請求項3または4記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】有機オニウムイオンがベンザルコニウムイオンであることを特徴とする請求項1〜5いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】有機オニウムイオンで層間に存在する交換性陽イオンが交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)の広角X線回折により観測される層間距離を d_0 、

(A) ポリエステル樹脂と該有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)を熔融混練し、組成物とした後に観測される層間距離を d とした場合、 $d-d_0 \geq 10.0$ オングストロームの関係性を有することを特徴とする請求項1〜6いずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエステル樹脂成形品を得るためのポリエステル樹脂組成物に関し、優れた剛性と耐熱性と寸法安定性を有するため、各種部品に好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】PET、PBTに代表される熱可塑性ポリエステル樹脂は、機械的強度、耐熱性、耐候性、耐薬品性などその優れた特性を利用して様々な分野で幅広く使用されている。

【0003】しかし、薄肉部を有する部品等に適用し過度の外力や熱が加えられるような条件で使用される場合には剛性、耐衝撃性が不足し、衝撃改良剤および/またはガラス繊維等フィラーの添加が行われている。衝撃改良剤を用いた場合には耐衝撃性はある程度改善されるものの剛性や耐熱性の低下を伴うという欠点を有する。さ

らにガラス繊維等のフィラーを添加した場合、剛性は改善されるものの特性特に引張伸度が大幅に低下するという欠点がある。さらにガラス繊維やフィラー等を多量に添加すると表面外観が悪くなるという欠点もあった。これに対し、特開平3-62846号公報には、ポリエステルと有機オニウムイオンを粘土化合物に結合した層状粘土鉱物を相溶化剤とともに混合する技術が開示されている。しかしながら、該発明による組成物は、相溶化剤の存在により層状粘土鉱物一枚一枚がポリエステル分子鎖の橋掛け構造を形成するため、剛性、耐衝撃性が十分ではないことがわかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来手法の問題点を解決し、ポリエステル樹脂と層状珪酸塩の熔融混練のみで得られるポリエステル樹脂組成物であり、過度の外力や熱が加えられるような条件下での使用に対し、耐衝撃性を保持し、かつ耐熱性、剛性が向上したポリエステル樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリエステル樹脂に特定の有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)を配合し、熔融混練することで、容易に層状珪酸塩をポリエステル樹脂組成物中に5〜20層の層構造を維持したまま均一に分散させることが可能であり、このような分散構造とすることにより、なかでも熔融混練によりポリエステル樹脂の一部が層状珪酸塩の層間に進入した構造を有する場合に、耐衝撃性を犠牲にすることなく、優れた、耐熱性、剛性、寸法安定性が発現することを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、(1)(A) ポリエステル樹脂と(B) 層状珪酸塩を熔融混練してなるポリエステル樹脂組成物であって、(B) 層状珪酸塩が該ポリエステル樹脂組成物中に5〜20層の層構造を保持しながら均一に分散していることを特徴とするポリエステル樹脂組成物、(2)(A) ポリエステル樹脂の一部が(B) 層状珪酸塩の層間に進入していることを特徴とする(1)項記載のポリエステル樹脂組成物、(3) 熔融混練に供する(B) 層状珪酸塩が、その層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換されたものであり、X線回折により観測される層間距離が15〜35オングストロームであることを特徴とする(1)項あるいは(2)項記載のポリエステル樹脂組成物、(4) 有機オニウムイオンがその構造式中にベンゼン環を一つまたは二つ以上含むものであることを特徴とする(3)項記載のポリエステル樹脂組成物、(5) 有機オニウムイオンが式量の異なる混合物から構成されることを特徴とする(3)または(4)項記載のポリエステル樹脂組成物、(6) 有機オニウムイオンがベンザルコニウムイオンであることを特徴とする(1)〜(5)項いずれか

記載のポリエステル樹脂組成物、および(7)有機オニウムイオンで層間に存在する交換性陽イオンが交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)の広角X線回折により観察される層間距離を d_0 、(A)ポリエステル樹脂と該有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)を熔融混練し、組成物とした後に観察される層間距離を d とした場合、 $d-d_0 \geq 10$ 、0オングストロームの関係を有することを特徴とする(1)~(6)項いずれか記載のポリエステル樹脂組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0008】本発明のポリエステル樹脂組成物は、機械的性質に優れ、またポリエステルのもつ耐熱性、耐薬品性が維持されるうえ、高温時の寸法安定性、剛性に優れるという大きな特徴を有する。さらに、射出成形により容易に成形品を製造することができ、成形品の生産性も良好である。

【0009】本発明で用いられるポリエステル樹脂組成物を構成する(A)ポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体とジオールあるいはそのエステル形成性誘導体および/またはヒドロキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体とを主成分とし、重縮合反応により得られる非液晶性または液晶性の重合体ないしは共重合体が挙げられる。

【0010】上記ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシエタン)-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロロフェノキシエタン)-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0011】また、ジオール成分としては炭素数2~20の脂肪族グリコールすなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオールなど、あるいは分子量400~6000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール

などおよびこれらのエステル形成性誘導体など、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどのビスフェノール類およびこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0012】これらの重合体ないしは共重合体の例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレン(テレフタレート/アジペート)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリプロピレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリエチレン(テレフタレート/アジペート)、ビスフェノールA(テレフタレート/イソフタレート)、ポリブチレンナフタレート、ポリブチレン(テレフタレート/ナフタレート)、ポリプロピレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレン(テレフタレート/イソフタレート)、ポリ(シクロヘキサンジメチレン/エチレン)テレフタレート、ポリ(シクロヘキサンジメチレン/エチレン)(テレフタレート/イソフタレート)などが挙げられる。

【0013】また、ポリエーテル成分あるいは脂肪族ポリエステル成分をさらに共重合した共重合体が挙げられる。例えば、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(プロピレンオキシド/エチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリブチレンアジペートブロック共重合体、ポリブチレンテレフタレート・ポリ-ε-カプロラクトンブロック共重合体などが挙げられる。

【0014】液晶性のポリエステルとしては、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルを挙げることができる。

【0015】芳香族オキシカルボニル単位としては、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成した構造単位、芳香族ジオキシ単位としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンあるいはモ-ブチルハイドロキノンなどから生成した構造単位、芳香族ジカルボニル単位としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸から生成した構造単位、芳香族イミノオキシ単位としては、例えば、4-アミノフェノールから生成した構造単位が挙げられる。具体的には、p-オキシ安息香酸/ポリエチレンテレフタレ-

ト、p-オキシ安息香酸/6-オキシ-2-ナフトエ酸などの共重合ポリエステルなどの液晶性ポリエステルが挙げられる。

【0016】これらの中で、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリ(シクロヘキサジメチレン/エチレン)テレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体およびポリブチレンテレフタレート/イソフタレート・ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールのポリエーテルエステル共重合体が好ましく用いられる。本発明において、とくに有用なポリエステル樹脂の具体例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレートおよびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられ、その中でも特にポリブチレンテレフタレートが好ましい。また、これらのポリエステル樹脂は、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0017】本発明において最も好ましいポリエステル樹脂の一つである、ポリブチレンテレフタレート重合体および共重合体は、そのo-クロロフェノール溶液を25℃で測定したときの固有粘度が0.36~1.60、特に0.52~1.25の範囲にあるものが好適である。

【0018】本発明で用いる(B)層状珪酸塩とは、膨潤性の層状珪酸塩を意味し、例えばアルミニウム、マグネシウム、リチウム等から選ばれる元素を含む8面体シートの上に珪酸4面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持ち、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有しているものである。その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05~0.5μm、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は0.2~3meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5meq/gのものである。

【0019】(B)層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性のフッ素雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物やNa型四珪素フッ素雲

母、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性のフッ素雲母が好ましく、モンモリロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物がより好ましい。

【0020】本発明のポリエステル樹脂組成物は、マトリックスである(A)ポリエステル樹脂中に(B)層状珪酸塩が5~20層の層構造を保持しながら均一に分散していることが必要である。層構造を保持している状態とは、ポリエステル樹脂組成物またはそれを成形してなる成形品の広角X線回折により、層状珪酸塩の層間距離に相当する回折ピークが存在することを意味し、均一に分散している状態とは、層状珪酸塩が二次凝集することなくマトリックス樹脂全体に分散していることを言い、例えば、1μmを超えるような粗大分散粒子が事実上存在しないことを意味する。また、部分的に層構造が消滅した層状珪酸塩の単層分散状態が見られることはかまわないが、上述のように広角X線回折により検出可能な明確な層構造を保持していることが重要である。5~20層の層構造を保持した状態はポリエステル樹脂組成物から超薄切片を切削しこれを透過型電子顕微鏡で観察することにより確認できる。

【0021】本発明におけるポリエステル樹脂組成物の好ましい状態とは、マトリックス相である(A)ポリエステル樹脂中に(B)層状珪酸塩が5~20層の層構造を保持しながら均一に分散していることに加え、(A)ポリエステル樹脂の一部が、(B)層状珪酸塩の層間に進入していることである。(B)層状珪酸塩層間への(A)ポリエステル樹脂の進入は、熔融混練後のポリエステル樹脂組成物またはそれを成形してなる成形品の広角X線回折により観察される層状珪酸塩の層間距離dに相当するピークと、熔融混練前の、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)を乾燥させた状態で測定した広角X線回折により得られる層状珪酸塩の層間距離d0に相当するピークを比較した場合に、dに相当するピークがd0に相当するピークよりも低角度側に観察されることで確認できる。

【0022】本発明においては、熔融混練後の層間距離と熔融混練前の層間距離の差 $d-d_0 \geq 10.0$ オングストロームの関係にあるものが好ましく、さらに $d-d_0 \geq 12.0$ オングストローム以上の関係にあるものがより好ましい。

【0023】本発明において熔融混練に供する(B)層状珪酸塩は、本発明で規定する構造を有する組成物を与え得るものであれば特に制限はないが、通常、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)の形態で用いられる。

【0024】上記層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)は、それを乾燥させた状態で、広角X線回折によ

り測定した層間距離が15〜35オングストロームであることが好ましく、15〜30オングストロームがさらに好ましく、17〜23オングストロームが特に好ましい。なお、ここでいう層間距離とは、層状珪酸塩の結晶面間隔距離を意味し、層状珪酸塩の単層シートの厚みを含んだものである。

【0025】本発明において層状珪酸塩の層間に存在する交換性陽イオンを交換する有機オニウムイオンは、組成物中、5〜20層の層構造を保持しながら層状珪酸塩を均一に分散せしめ得るものを選択する必要がある、また、イオン交換により層間距離を上記範囲に開き得るものが好ましく、さらに好ましくは、熔融混練時に、ポリエステル樹脂(A)の層間への進入を容易に行わしめるものが好ましい。

【0026】かかる有機オニウムイオンとしては、例えば、その構造式中にフェニル基、ベンジル基などのベンゼン環を一つまたは二つ以上含むアンモニウムイオンが好ましく挙げられるが、本発明で規定する構造を有する組成物が得られる限り、他のアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンであってもよい。

【0027】上記好ましい有機アンモニウムイオンにおいて、その構造式中にベンゼン環を一つ含むアンモニウムイオンの例としては、ベンジルトリアルキルアンモニウムイオンが挙げられる。なかでもこれらのアンモニウムイオンが、アルキル基の鎖長が異なる、すなわち式量の異なる混合物で構成されるものが熔融混練時に、ポリエステル樹脂(A)の層間への進入を容易に行わしめる点でより好ましく、その例としては、ベンザルコニウムイオンが挙げられる。

【0028】またベンゼン環をその構造式中に二つ以上含むアンモニウムイオンとして、ベンゼトニウムイオンがやはり熔融混練時にポリエステル樹脂(A)の層間への侵入を容易に行わしめる点で好ましく例示できる。これらベンゼン環を二つ以上含むアンモニウムイオンは、単体もしくは式量の異なる混合物のいずれを使用しても良い。

【0029】これらのアンモニウムイオンは、1種類で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。

【0030】本発明における層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)は、交換性の陽イオンを層間に有する層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中でのイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶解させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0031】本発明において、(B)層状珪酸塩に対する有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩の分散性、溶

融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し通常、0.4〜2.0当量の範囲であるが、0.8〜1.2当量であることが好ましい。

【0032】また、これら(B)層状珪酸塩は上記の有機オニウム塩に加え、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などの反応性官能基を有するカップリング剤で処理した上で使用しても良い。ここでいう反応性官能基の反応性とは必ずしも(A)ポリエステル樹脂との直接の反応性を意味するものではなく、他の化合物との間に化学結合を形成しうる反応性を有するという意味である。

【0033】好ましい反応性官能基を有するカップリング剤は、有機シラン系化合物であり、その具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。特に、炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。

【0034】これらカップリング剤による層状珪酸塩の処理は、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、あるいはこれらの混合溶媒中でカップリング剤を層状珪酸塩に吸着させる方法か、ヘンシェルミキサー等の

高速攪拌混合機の中で層状珪酸塩を攪拌しながらカップリング剤溶液を滴下して吸着させる方法、さらには層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法のどれを用いても良い。層状珪酸塩をカップリング剤で処理する場合には、カップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ましい。また、カップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水およびカップリング剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなカップリング剤で処理した層状珪酸塩を熱処理することによってさらに反応を促進させることも可能である。なお、予め層状珪酸塩のカップリング剤での処理を行わずに、層状珪酸塩とポリアミド樹脂を熔融混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いてもよい。

【0035】層状珪酸塩の有機オニウムイオンによる処理とカップリング剤による処理の順序にも特に制限はないが、まず有機オニウムイオンで処理した後、カップリング剤処理をすることが好ましい。

【0036】本発明において(B)層状珪酸塩の含有量はポリエステル組成物中の無機灰分量として2~50重量%が好ましく、3~20重量%がより好ましい。さらに、3.5~15重量%が特に好ましい。灰分量が少なすぎると機械物性の改良効果が顕著ではなく、灰分量が多すぎると層状珪酸塩の分散不良、及び靱性が低下する場合がある。

【0037】本発明のポリエステル樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で各種添加剤、例えば、各種エラストマー類などの衝撃改良剤、結晶核剤、着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、エチレンビスステアリルアミドや高級脂肪酸エステルなどの離型剤、可塑剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤などを添加することができる。

【0038】本発明のポリエステル樹脂組成物の製造において、(A)ポリエステル樹脂に(B)層状珪酸塩を配合する際には、(A)ポリエステル樹脂と(B)層状珪酸塩を熔融混練することが必要であるが、その方法については、(B)層状珪酸塩が該ポリエステル樹脂組成物中に5~20層の層構造を保持しながら均一に分散するよう熔融混練される限り、特に制限はない。例えば(B)層状珪酸塩として、その層間に存在する交換性陽イオンを有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)を用いる場合には、(A)ポリエステル樹脂の溶融状態下で機械的剪断を加えることができればよい。その処理方法もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、連続式の方が作業効率の面から好ましい。具体的な混練装置にも特に制限はないが、押出機、特に二軸押出機が生産性の面で好ましい。また、熔融混

練時に発生する低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好ましい。二軸押出機を用いる場合には、(A)ポリエステル樹脂と(B)層状珪酸塩をあらかじめブレンダー等で混合しておき、それを押出機のフィード口から供給する方法や、(A)成分を押出機の上流側のフィード口から供給し、(B)成分を下流側のフィード口から供給する方法など供給の方法にも特に制限はない。押出機のスクリーアレンジにも特に制限はないが、(B)層状珪酸塩を目的の分散状態に微分散化させるために、ニーディングゾーンを設けることが好ましい。

【0039】本発明のポリエステル樹脂組成物は、剛性、耐衝撃性に優れ、特に高温、高温下での寸法安定性に優れ、耐熱性が高いため、高温下での使用が可能である。

【0040】本発明のポリエステル樹脂組成物の具体的な用途例としては、自動車・その他の輸送機器部品、ヘッドホンステレオ等の家電製品部品、プリンター等のOA機器部品、電子機器、情報機器、置き時計やカメラの部品等が挙げられ、その他、精密機械、産業機械、土木・建築機器、医療器具、日用品、スポーツ・レジャー用品等、様々な分野で使用することができる。

【0041】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、実施例及び比較例に記した試験片の物性測定は次の方法によって行った。

(1) 寸法変化率測定

1/8インチ(約3.2mm)厚のASTM1号ダンベルの成形品を射出成形機により成形し、温度60℃、相対湿度95%の恒温恒湿槽内で100時間吸水処理した後、ノギスによりASTM1号ダンベル試験片の寸法測定を行い、成形直後の値との差から、寸法変化率を算出した。単位は%であり、この値が小さいほど寸法安定性が良好であることを示す。

(2) 曲げ試験

1/2インチ(約12.7mm)×5インチ(約127mm)×1/4インチ(約6.35mm)の棒状試験片を用い、ASTM D790に準じて評価した。

(3) 衝撃試験

1/8インチ(約3.2mm)厚のノッチ付アイゾット衝撃試験片を用い、ASTM D256に準じて評価した。

(4) 荷重たわみ温度測定

1/2インチ(約12.7mm)×5インチ(約127mm)×1/4インチ(約6.35mm)の棒状試験片を用い、ASTM D648に準じて、1.82MPa荷重で評価した。

【0042】参考例1

Na型モンモリロナイト(クニミネ工業:クニピアF、陽イオン交換容量120m当量/100g)100gを

温水10リットルに攪拌分散させ、ここにベンザルコニウムクロリド(50%水溶液)80.8g(陽イオン交換容量と等量)を溶解させた温水2Lを添加し、1時間攪拌を行った。生じた沈殿物を分別した後、温水で洗浄した。さらに洗浄と分別の操作を3回繰り返し行い、得られた固体を80℃で真空乾燥し、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)を得た。

【0043】得られた有機化層状珪酸塩を理学電機製RINT1000型広角X線回折装置を用い、広角X線回折を行った結果、観測された層間距離は19.1オングストロームであった。また、得られた有機化層状珪酸塩の無機灰分量を測定したところ、67重量%であった。なお、無機灰分量の測定は有機化層状珪酸塩0.1gを500℃の電気炉で3時間灰化処理して求めた値である。

実施例1

濃度0.5%のo-クロロフェノール溶液を用い、25℃で測定した固有粘度が1.35のポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)および、参考例1で製造した有機化層状珪酸塩を表1に示した比率(無機灰分量が3.5重量%)で配合し、シリンダー温度を250℃に設定した二軸押出機(池貝鉄工:PCM-30)を用い、スクリュウ回転数200rpmで熔融混練した。得られたペレットを乾燥後、シリンダー温度を250℃に設定した射出成形機(住友重機械SG75H-MIV型)に供し、金型温度80℃で射出成形し、寸法変化率評価用のASTM1号ダンベル試験片、曲げ試験、熱変形温度評価用の棒状試験片、および衝撃試験評価用のアイゾット衝撃試験片を成形した。ASTM1号ダンベル試験片から超薄切片を切削し透過型電子顕微鏡(TEM)で観測し、層状珪酸塩の分散状態を調べたところ、5~10数層が重なった構造が観察でき、粗大粒子は観察されず、層状珪酸塩が均一にPBT中に分散していた。また、ASTM1号ダンベル試験片の広角X線回折測定を行ったところ、成形品中の有機化層状珪酸塩の層間距離は33.2オングストロームまで拡大しており、(A)ポリエステル樹脂と混練する前の有機化層状珪酸塩と比較して層間距離は14.1オングストローム拡大し、混練により層間にPBT樹脂が進入したことを確認した。

【0044】ASTM1号ダンベル片の寸法変化率測定を行った結果、表1に示すとおり、高温高湿処理後の寸法安定性が良好であることがわかった。また、曲げ試験については層状珪酸塩の添加を行わないものと比較して曲げ弾性率の増大が見られた。さらに衝撃試験については、層状珪酸塩の添加による変化は殆ど見られなかった。さらに荷重たわみ温度については、層状珪酸塩の添加を行わないものと比較して大幅に向上することがわかった。

実施例2

層状珪酸塩として参考例1で製造した有機化層状珪酸塩と実施例1で使用したPBTを無機灰分量が5重量%となるように配合した。それ以外は実施例1と同様の条件でポリエステル樹脂組成物を得、成形、評価を行った。層状珪酸塩の分散状態を調べたところ、実施例1と同様、5~10数層が重なった構造が観察でき、粗大粒子は観察されず、層状珪酸塩が均一にPBT中に分散していた。また、ASTM1号ダンベル試験片の広角X線回折測定を行ったところ、実施例1と同様の結果が得られた。また曲げ試験については、実施例1と比較して曲げ弾性率の増大が見られた。さらに荷重たわみ温度については、実施例1と比較してさらに向上することがわかった。

実施例3

層状珪酸塩として参考例1で製造した有機化層状珪酸塩と実施例1で使用したPBTを無機灰分量が10重量%となるように配合した。それ以外は実施例1と同様の条件でポリエステル樹脂組成物を得、成形、評価を行った。層状珪酸塩の分散状態を調べたところ、実施例1と同様、5~10数層が重なった構造が観察でき、粗大粒子は観察されず、層状珪酸塩が均一にPBT中に分散していた。また、ASTM1号ダンベル試験片の広角X線回折測定を行ったところ、実施例1と同様の結果が得られた。吸水処理後の寸法安定性は良好であり、曲げ試験についてはさらに曲げ弾性率の増大が見られた。また荷重たわみ温度測定では、実施例2と比較して温度の増大が見られた。

比較例1

実施例1で使用したPBTを層状珪酸塩の添加を行わず、成形、評価を行った。吸水後の寸法変化率、曲げ試験、荷重たわみ温度測定結果はいずれも実施例1~3と比較して劣っていた。

比較例2

実施例1で使用した層状珪酸塩(有機化処理を行う前のもの)をそのままPBTと無機灰分量が3.5%になるように混練した以外は実施例1と同様の条件でポリエステル樹脂組成物を得、成形、評価を行った。層状珪酸塩の分散状態を調べたところ、珪酸塩は数十層以上の層状構造を有する粗大粒子の状態で、PBT中に分散していることがわかった。吸水後の寸法変化率、曲げ試験、荷重たわみ温度測定結果はいずれも実施例1~3と比較して劣っていた。

参考例2

参考例1で使用したNa型モンモリロナイト(クニミネ工業:クニビアF、陽イオン交換容量120m当量/100g)100gを温水10リットルに攪拌分散させ、ここにジメチルジステアリルアンモニウムクロリド69.8g(陽イオン交換容量と当量)を添加した以外は参考例1と同様に有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩(有機化層状珪酸塩)を得た。

【0045】得られた有機化層状珪酸塩を参考例1と同様の方法で、広角X線回折を行った結果、観測された層間距離は31.3オングストロームであった。得られた有機化層状珪酸塩の無機灰分量を測定したところ、約56重量%であった。なお、無機灰分量の測定は参考例1と同条件で行った。

比較例3

参考例2で得られた有機化層状珪酸塩を用い、無機灰分量が3.5%となる量を添加した以外は実施例1と同様の条件でポリエステル樹脂組成物を得、成形、評価を行った。層状珪酸塩の分散状態を調べたところ、50層以上の層状珪酸塩が層構造を形成し、PBT中に存在していることがわかった。また、ASTM1号ダンベル試験片の広角X線回折測定を行ったところ、成形品中の有機化層状珪酸塩の層間距離は35.3オングストロームであり、ポリエステル樹脂と混練する前の有機化層状珪酸塩と比較して層間距離の変化は4.0オングストロームと小さいことが分かった。吸水後の寸法変化率、曲げ試験、荷重たわみ温度測定結果はいずれも実施例1～3と比較して劣っていた。

【0046】

【表1】

表1	ポリエステル (PBT)	(A) 無機灰 (B) 無機灰	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
	有機化層状珪酸塩	5.2	94.8	92.5	85.1	100	96.5	93.7
	有機化処方	5.2	5.2	7.5	14.9	-	3.5	6.3
	無機灰分量	3.5	3.5	5	10	0	3.5	3.5
	分散状態*	○	○	○	○	-	×	×
	寸法変化率	0.09	0.06	0.06	0.03	0.38	0.22	0.19
	曲げ弾性率	3.24	3.47	3.47	5.33	2.43	2.59	2.99
	ノッチ付衝撃試験	35	32	32	26	36	31	30
	荷重たわみ温度	90	99	99	111	58	75	76

*分散状態：○：数層～十数層の分散が見られる、×：50層以上の層構造または1μm以上の層構造が多数見られる。

【0047】

【発明の効果】以上のように、本発明のポリエステル樹脂組成物は、高温下の耐久性に優れ、高温高湿処理後の寸法安定性が良好であり、高温、高湿下においても使用することが可能であり、自動車・その他の輸送機器部品、ヘッドホンステレオ部品等の家電製品部品、プリンター等のOA機器部品、電子機器、情報機器、置き時計やカメラ部品等、精密機械、産業機械、土木・建築機器、医療器具、日用品、スポーツ・レジャー用品等に適し、様々な分野で使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA47 AC22 BA02 FA03
4J002 CF041 CF061 CF071 CF081
.DJ006 FB096 GC00 GL00
GN00 GQ00